

**METHOD FOR FIRING CERAMIC HONEYCOMB BODIES****Patent number:** JP2001524450T**Publication date:** 2001-12-04**Inventor:****Applicant:****Classification:**

- international: **C04B35/195; C04B35/638; C04B38/00; C04B35/18;  
C04B35/63; C04B38/00; (IPC1-7): C04B35/64;  
C04B35/195**

- european: **C04B35/195; C04B35/638; C04B38/00B**

**Application number:** JP20000523172T 19981119**Priority number(s):** US19970067158P 19971202; WO1998US24941  
19981119**Also published as:****WO9928268 (A1)****EP1042250 (A1)****Report a data error here**

Abstract not available for JP2001524450T

Abstract of corresponding document: **WO9928268**

A method of firing a green cordierite-ceramic honeycomb structural body containing a carbonaceous material, for example, an organic binder, comprising a two phase process. The first phase comprises firing the green honeycomb structural body to a temperature and for a time sufficient to initiate and sufficiently achieve release of the carbonaceous material while introducing into the furnace a CO<sub>2</sub>-enriched atmosphere. Once the carbonaceous material is sufficiently removed, the second phase involves further conventionally firing for a time and a temperature sufficient to initiate and sufficiently achieve the conversion of the green ceramic honeycomb structural body into a fired honeycomb body.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the approach of manufacturing a ceramic honeycomb structure object. The batch mixture containing the raw material which can sinter the predetermined amount which can generate a baking ceramic honeycomb is blended. This raw material is firmly blended with an effective quantity of a coal property ingredient. Plasticity mixture is prepared. Said raw material is formed in a non-calcinated honeycomb structure object. Then, this non-calcinated honeycomb structure object is dried. While CO<sub>2</sub> introduces abundant ambient atmospheres into this firing environments, said non-calcinated honeycomb structure object in a firing environments Start emission of said coal property ingredient and it calcinates [ sufficient time amount ] at sufficient temperature to fully attain. The approach characterized by including each process which starts the inversion to the baking honeycomb object of this non-calcinated ceramic honeycomb structure object, and is heated at sufficient temperature [ sufficient time amount to fully attain ].

[Claim 2] The approach according to claim 1 characterized by the ability to generate the baking honeycomb object whose main crystal phase is cordierite when said batch mixture combines with other raw materials including the mixture of the kaolin clay and talc with which each is contained in this batch in an effective amount, an alumina, and other cordierite formation ingredients.

[Claim 3] The approach according to claim 2 characterized by said coal property ingredient containing the hydrocarbon coal property ingredient of the liquid which has evaporation of less than about 600 degrees C, decomposition, or evaporation temperature, or a solid-state.

[Claim 4] The approach according to claim 3 characterized by said coal property ingredient containing a macromolecule binder.

[Claim 5] The approach according to claim 3 characterized by said coal property ingredient containing a hydrocarbon oil or a wax binder.

[Claim 6] The approach according to claim 1 characterized by said coal property ingredient containing a graphite.

[Claim 7] The approach according to claim 1 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains about 10% of CO<sub>2</sub> at least in the midst of a part of emission of the acquired firing environments of said coal property ingredient by it.

[Claim 8] The approach according to claim 1 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains less than about 12% of O<sub>2</sub> in the midst of a part of emission of the acquired firing environments of said coal property ingredient by it.

[Claim 9] The approach according to claim 1 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains less than about 10% of O<sub>2</sub> by it in the midst of a part of emission of said firing environments of said coal property ingredient.

[Claim 10] It is the approach of calcinating the non-calcinated ceramic honeycomb structure object containing the raw material of a predetermined amount which can be sintered containing the coal property ingredient of a certain amount which can generate a baking honeycomb object. This non-calcinated honeycomb structure object in a firing environments The approach characterized by including the process which starts emission of said coal property ingredient and is calcinated [ time amount sufficient at sufficient temperature to fully attain ] while CO<sub>2</sub> introduces abundant ambient atmospheres into this firing environments.

[Claim 11] The approach according to claim 10 characterized by including the process calcinated at sufficient temperature [ sufficient time amount to start the inversion to the baking honeycomb object of said non-calcinated ceramic honeycomb structure object, and fully attain ].

[Claim 12] The approach according to claim 10 characterized by the ability to generate the baking

honeycomb object whose main crystal phase is cordierite when the raw material in which said sintering is possible combines with other raw materials including the mixture of the kaolin clay and talc with which each is contained in an effective amount, an alumina, and other cordierite formation ingredients.

[Claim 13] The approach according to claim 10 characterized by said coal property ingredient containing the hydrocarbon coal property ingredient of the liquid which has evaporation of less than about 600 degrees C, decomposition, or evaporation temperature, or a solid-state.

[Claim 14] The approach according to claim 13 characterized by said coal property ingredient containing a macromolecule binder.

[Claim 15] The approach according to claim 13 characterized by said coal property ingredient containing a hydrocarbon oil or a wax binder.

[Claim 16] The approach according to claim 10 characterized by said coal property ingredient containing a graphite.

[Claim 17] The approach according to claim 10 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains about 10% of CO<sub>2</sub> at least in the midst of a part of emission of the acquired firing environments of said coal property ingredient by it.

[Claim 18] The approach according to claim 12 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains less than about 12% of O<sub>2</sub> in the midst of a part of emission of the acquired firing environments of said coal property ingredient by it.

[Claim 19] The approach according to claim 12 that an ambient atmosphere with said abundant CO<sub>2</sub> is characterized by being introduced by the flow rate which contains less than about 10% of O<sub>2</sub> in the midst of a part of emission of the acquired firing environments of said coal property ingredient by it.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

This application asserts the U.S. temporary patent application 60th / preferentialism of No. 067 or 158 by Tudor C.Gheorghiu for which it applied on December 2, 1997 entitled "the manufacture approach of a ceramic honeycomb object."

**[0002]**

This invention relates to the approach of calcinating the cellular mold ceramic object containing the high organic substance content batch which is hard to treat in more detail about the approach of forming and calcinating a cellular mold ceramic object.

**[0003]**

Background of invention The ceramic product or ceramic honeycomb object of a honeycomb configuration, Namely, a cellular mold ceramic object contains the extrusion and the shaping assistant for forming a plasticization batch. Ceramic a non-calcinated object is prepared by mixing various coal property ingredients and water with a ceramic ingredient. This non-calcinated body is formed in ceramic the non-calcinated object of a honeycomb configuration by the extrusion of a plasticization batch, and it is manufactured by finally calcinating ceramic the non-calcinated object of this honeycomb configuration at predetermined temperature in a firing furnace.

**[0004]**

As the extrusion and the shaping assistant which are used for baking of the honeycomb structure object mentioned above, organic binders, such as methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, and stearin acid alkali, a plasticizer, and lubricant are mentioned especially. Furthermore, other coal property ingredients like a graphite are contained in said batch as a pore formation agent.

**[0005]**

It is known that emission of said coal property ingredient or disassembly of this coal property ingredient is, the oxidation, i.e., the exothermic reaction, which emits a lot of heat. First, exothermic reaction will arise, the epidermis, i.e., the lateral part, of a member, and the first temperature gradient to which the lateral part of a ceramic object gets hotter than a core by it will occur. Then, the exothermic reaction of epidermis, i.e., a lateral part, becomes calm, and the field which exothermic reaction produces moves to the interior of a ceramic object. The common base is made from the ceramic ingredient which is a good insulator, for example, cordierite, and since the cellular mold structure containing many channels is constituted, it is difficult for either conduction or the convection current to remove heat from the ceramic object effectively. Furthermore, for cellular mold structure, there are whether the ligation reaction of O<sub>2</sub> in a firing environments being promoted and becoming surface area, therefore the exoergic effectiveness of this interior will be worsened. A ceramic object shows forward or a negative temperature difference during emission of a coal property ingredient in itself. That is, the core of a ceramic object is higher than the temperature of the ceramic a front face or near it, or shows low temperature. A remarkable temperature gradient will arise between the inside of a member, and an outside by this exothermic reaction produced in the temperature requirement of 500 to 1000 degree C when a ceramic object contains a graphite in a 100 to 600 degrees C temperature requirement in the case of coal property ingredients, such as an organic binder. the temperature gradient in this member -- a ceramic -- stress may arise inside of the body and a crack may arise in that member by it This phenomenon is applied, especially concerning the member containing a big cellular mold ceramic member or a lot of organic materials.

**[0006]**

The crack initiation produced as a temperature gradient and a result is controlled, and the technique to

control is known well. By using air superfluous for combustion of a burner, the flame temperature of a burner is reduced on a certain technique, the temperature gradient of a flame pair product decreases on it, and the process to which the heating rate of a product becomes slow corresponding to it is included in it. However, the oxygen content ambient atmosphere of such a high ratio of reacting with the organic substance, accelerating emission by that cause and increasing internal exothermic reaction with superfluous air will arise that it is not desirable.

[0007]

The baking schedule carried out very slowly or the baking schedule carefully fitted to the specific product in a furnace must perform in itself minimization of the temperature gradient generated during emission of the organic substance. In order to exert an operation on emission of a coal property ingredient, generally using the ambient atmosphere control in periodic kiln is known. For example, refer to U.S. Pat. No. 4,404,166 (Wiech, Jr.), 4,474,731 (Brownlow etc.), 4,661,315 (Wiech Jr. etc.), and 4,927,577 (OTAKA etc.). Although the fully effective thing is shown about the use in periodic kiln, in order that, as for these approaches, perimeter air (20.9% of oxygen) may generally flow remarkably into a firing environments as for those approaches, it is not thought in the tunnel kiln that it is effective.

[0008]

Using a pulse baking technique as an alternative of proportionality (proportional) baking as an approach of controlling and controlling the temperature gradient in periodic kiln is also indicated. Pulse baking carries out a low heating rate including the process which uses only the burner output condition of high flame or one of low flame, without using a lot of excess airs (oxygen). For example, refer to the European Patent application No. 0709638 which is indicating the approach of calcinating the ceramic organizer using the furnace which has the burner which performs the letter object of low-power output baking by turns from high power. Since crack initiation decreases, use of this baking technique is effective a little in periodic kiln, but when using it in a tunnel kiln, a difficult problem will produce this pulse baking technique. It is necessary to control the inflow of the perimeter air to the inside of the organic substance emission area of the furnace by another means for the open property of a tunnel kiln.

[0009]

Therefore, the purpose of this invention is quality and is by offering the amelioration approach which can be used for both the tunnel kilns and periodic kiln for calcinating the ceramic honeycomb structure object which guarantees stable manufacture of a product without a crack to solve the problem which the conventional technique mentioned above.

[0010]

Outline of invention The purpose of this invention abolishes the problem mentioned above, is to offer the approach of calcinating a ceramic honeycomb structure object, by this approach, by calcinating the inside part and lateral part of a non-calcinated honeycomb structure object to homogeneity, is a short time and can manufacture a ceramic honeycomb structure object with few cracks.

[0011]

The approach of calcinating the non-calcinated ceramic honeycomb structure object containing a coal property ingredient is characterized according to 2 phase baking process. Introducing the abundant gas of CO<sub>2</sub> for a non-calcinated honeycomb structure object into this firing environments into a firing environments, the 1st phase starts emission of said coal property ingredient, and includes the process calcinated [ sufficient time amount ] at sufficient temperature to fully attain. Once a coal property ingredient is fully emitted, the 2nd phase starts the inversion to the baking honeycomb object of said non-calcinated honeycomb structure object, and includes the process further calcinated like before at sufficient temperature [ sufficient time amount to fully attain ].

[0012]

Preferably, CO<sub>2</sub> which exists in a firing environments is at least 10%, and said CO<sub>2</sub> is introduced by ratio [ as / whose O<sub>2</sub> which exists in the ambient atmosphere by one side is about 10% ].

[0013]

In the process mentioned above, since introduced CO<sub>2</sub> replaces O<sub>2</sub> in a baking process, consequently the heat gradient between the epidermis of a non-calcinated ceramic object and a core decreases, a baking cordierite ceramic object with few [ much ] heat deformation and cracks is manufactured.

[0014]

Detailed description This invention is an effective method of manufacturing the sintering honeycomb ceramic structure which does not have substantially the harmful effect as a result of emission of a coal property ingredient, and since it introduced the abundant gas of CO<sub>2</sub> for this ceramic before sintering, it

offers how oxygen includes the process which calcinates emission of said coal property ingredient to sufficient temperature [ sufficient time amount to attain substantially ] in few ambient atmospheres.

[0015]

The approach of this invention receives a bad influence by emission of a coal property ingredient, and may give it to any ceramic ingredients which should not be given to a hyperoxia content ambient atmosphere during emission of a coal property ingredient. As an example of a typical ceramic ingredient, it does not restrict and cordierite and an alumina content ceramic are mentioned.

[0016]

Although this invention is henceforth explained about a cordierite content ceramic ingredient, as mentioned above, this should not be considered as what restricts this invention to the ceramic ingredient.

[0017]

The raw material of a ceramic batch useful to manufacture of a cordierite ceramic honeycomb structure object produced by this invention may be chosen from what kind of suitable source of supply. High grade clay, talc, a silica, an alumina, an aluminum hydroxide, and a magnesia (MgO) generation raw material are conventionally used for such a ceramic, and are satisfaction also here.

[0018]

The desirable batch ingredients commercially used for manufacture of the extrusion cordierite ceramic object of very low expansion are clay, talc, and an alumina, and generally these clay is rubbed from the accumulated format, and constitutes filter plate-like kaolinite clay. Whether it manufactures by conditioning of accumulation kaolinite clay or a tabular kaolin processes the raw material batch containing the clay in the format which crushes a crystal accumulation object to a wafer, it does not interfere.

[0019]

It does not interfere, even if one [ which ] of many known techniques performs formation on the preform or the non-calcinated body suitable for the inversion to the cordierite by baking of a desiccation batch. In a cordierite product, the batch is mixed with a suitable binder depending on desirable porosity, and it may only press in the configuration of a preform, or you may form by hot pressing.

[0020]

it is like a ceramic honeycomb -- even -- it extrudes and comes out of desirable forming technique about commercial manufacture of the cordierite ceramic product of \*\*\*\*\* again. The batch mixture suitable for extrusion can be prepared from the batch by mixing a desiccation batch with a suitable liquid vehicle. This vehicle may also contain a coal property extrusion assistant and water required to give sufficient non-calcinated reinforcement after shaping so that it may not break before plasticity shaping fitness and baking in that batch. Or the extrusion assistant may be mixed with a ceramic batch ingredient.

[0021]

Said coal property extrusion assistant usually contains the hydrocarbon ingredient of the liquid which has the evaporation of less than about 600 degrees C, oxidation, or decomposition temperature containing a starch paste, a glycerol, and a wax, or a solid-state in methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, polyvinyl alcohol, stearin acid alkali, and the end of wheat flour. This kind that generally contains 20-35% of water of batch is fully plasticity, so that it can be easily formed in a very thin wall dimension, i.e., the preform equipped with the less than 1mm wall, by extrusion. This plasticized batch can be formed with sufficient convenience by rolling or press forming, and subsequently, rolling or the member by which press forming was carried out is used directly, or is assembled by the complicated configuration by baking before.

[0022]

Furthermore, although are not limited, and a batch ingredient contains other coal property ingredients suitable for using it as a pore formation agent containing a graphite, cherry \*\*\*\*, a piece of wood, a sawdust, and starch, it does not interfere.

[0023]

As mentioned above, generally by the conventional baking approach used for converting into a cordierite content ceramic product, a temperature gradient will produce said plasticization batch, or ceramic a non-calcinated object between an outside front face, i.e., an envelope, and the inside, i.e., a core, for exoergic emission. About an ingredient like an organic binder, emission of this organic substance or a coal property ingredient is the temperature between about 100 to 600 degrees C, and is produced at the temperature to about 1000 degrees C about the graphite Mr. ingredient mentioned above. Although dissipation of the heat generated by the circumference of an outside, i.e., epidermis, is carried out more easily, since dissipation of the heat generated in the core of a ceramic object is not carried out for the insulating property of the cordierite ceramic object, it is more troublesome. Drawing 1 shows typical epidermis / core temperature

distribution of the cordierite ceramic honeycomb object calcinated like before which is not desirable. The inclination for the baking object manufactured to show a baking crack to a heat induction deformation list seems for there to be this temperature gradient. Since the organic binder with which a cellular object has a thinner cell wall, and a larger cell consistency is shown, and many differ more, and a graphite-like ingredient are used for maintaining the structure integrity (structural integrity) of these cellular objects, this phenomenon is likely to increase more.

[0024]

According to the approach of this invention, a cordierite ceramic product without a desirable crack is obtained in 2-phase baking process. In this process, introducing the abundant ambient atmospheres of  $\text{CO}_2$  into the firing environments of a coal property ingredient emission field into a firing environments, a non-calcinated honeycomb structure object starts emission of a coal property ingredient, and is calcinated to sufficient temperature [ sufficient time amount to fully attain ]. Emission of a coal property ingredient, for example, a binder, is performed between about 100 to 600 degrees C depending on the class of organic binder, it is one side and, generally a graphite is removed between about 500 to 1000 degrees C. Generally heating to the 1st temperature [ higher than the 1st range or ] higher than the 2nd range is required for the emission phase of this coal property ingredient in itself according to whether the graphite of an amount with which that ceramic object is contained. Preferably, the abundant ambient atmospheres of  $\text{CO}_2$  are introduced into a furnace so that said firing environments may contain about 14% of  $\text{CO}_2$  for about 10% of  $\text{CO}_2$  at least more preferably.

[0025]

Although it does not mean limiting by the theory, relaxation of a crack is based on control of the exothermic reaction generally produced in emission of a coal property ingredient at :real target considered that the crack of a baking cordierite ceramic is eased as a result of the following phenomena by introducing  $\text{CO}_2$  ambient atmosphere into a firing environments during emission of a coal property ingredient. As a result of control of this exothermic reaction, a temperature gradient will decrease and the thermal stress which a ceramic member experiences will decrease. It is theorized that this effectiveness is based on two devices which happen to coincidence about the reduction in the concept of control of exothermic reaction, and the temperature gradient as that result.  $\text{O}_2$  in a firing environments is transposed to the 1st, and the amount of  $\text{O}_2$  which can be used for reacting with the organic substance which exists in the ceramic inside of the body by it decreases. That is, generating of exothermic reaction  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{heat}$  decreases. The reaction of  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$  which emits heat to the 2nd fewer than little exothermic reaction, i.e.,  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  reaction, arises.

[0026]

Drawing 2 is the plan showing the gestalt of operation of some tunnel kilns for carrying out the baking process by this invention. In the gestalt of this operation, a tunnel kiln 10 is equipped with the coal property ingredient emission field 12, i.e., an emission field, and a sintering field (not shown) is located in the lower stream of a river of the emission field 12. This emission field includes the temperature requirement of about 100 to 600 degree C of coal property emission.

The piping distribution system including many impregnation ports for introducing the abundant gas of  $\text{CO}_2$  mentioned above is formed in this emission field. This impregnation port is a part for the downstream 22 of :inlet-port section 14 arranged in the following location, the combustion burner 16, a pars basilaris ossis occipitalis (undercar) 18, the roof section 20 near the inlet port of an emission field, and an emission field, and the side attachment wall 24 of a furnace. Refer to the U.S. temporary patent application 60th of the coincidence connection both transferred quoted about more detailed explanation of an introductory port here in this tunnel kiln and a gas distribution system list / No. 067 or 615. During coal property emission, if the abundant ambient atmospheres of  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_2$  ambient-atmosphere supply)<sup>2</sup> generated externally are any, they will be introduced to a coal property ingredient emission field through any one or those combination of these  $\text{CO}_2$  installation ports experientially determined are the most effective and/or efficient.

[0027]

The inversion to the baking honeycomb object whose main crystal phase of a non-calcinated ceramic honeycomb structure object is cordierite about a non-calcinated ceramic object is started after this first coal property ingredient emission phase from which a coal property ingredient is fully removed, and it heats further [ sufficient time amount ] at sufficient temperature to fully attain. When a ceramic ingredient contains a cordierite content ceramic, the temperature of the range of 1340 to 1450 degree C is suitable for this purpose.

[0028]



This invention will be further understood by referring to the detailed example of the following which meant only explaining the approach desirable now for carrying out this invention.

[0029]

Example The ceramic batch suitable for manufacture of a cordierite content ceramic was prepared. This batch consisted of the conventional clay-talc-alumina batch component (inorganic substance), and generally in the standard tunnel kiln baking approach, it turns out that it is a problem, namely, it contained the coal property ingredient of a certain amount in the inclination for the product in which the ratio of a nonpermissible crack is show to be manufacture, a binder, a plasticizer, and lubricant. Especially this batch consisted of 92.8% of inorganic substance, and 7.2% of organic substance. This batch was blended completely and the homogeneous batch was prepared.

[0030]

The extrusion batch for an example was separately prepared from the desiccation batch ingredient by adding water to a desiccation batch into a "LODIGE" prow shear mixer (Connecticut, Stamford). Water was added to about 31% of level of total batch weight, and mixing was continued [ sufficient time amount to attain the homogeneity of a batch ]. 5.66 inches (14.4cm) and die length extruded by sufficient pressure to form the honeycomb base 6.0 inches (15.2cm) and whose consistency a diameter is 400 cels / square inch (62 cels / cm<sup>2</sup>) about this mixed batch.

[0031]

Next, the sample of a non-calcinated ceramic honeycomb base was dried and, subsequently to the inside of gas baking periodic kiln, it has arranged. The thermocouple has been arranged to incore [ of a non-calcinated ceramic honeycomb base / of epidermis / near and incore ]. CO<sub>2</sub> with larger purity than 99% was poured in into the furnace through four openings which cover the burner of a furnace and are arranged.

[0032]

Table I is enumerating a baking schedule and the ambient atmosphere of a furnace, and the temperature that both the core of a non-calcinated ceramic base and epidermis produced in the list. The data generated about the example of this ceramic and the configuration of a furnace show the temperature distribution and the ambient atmosphere conditions of a core/epidermis which are acquired using the baking approach of this invention. When Table I where the result is shown in drawing 3 and 4 is seen, it turns out that the non-calcinated cordierite object was heated from a room temperature to about 265 degrees C in 1.33 hours for CO<sub>2</sub> concentration of a firing environments being maintained to about 2% (range from 1.1% to 2.8%), and O<sub>2</sub> concentration reaching the range from about 14% to about 16% first. The temperature gradient of the example of a non-calcinated ceramic base decreased from -77 degrees C (the temperature of epidermis is higher) to +6 degrees C (the temperature of a core is higher). This was considered to be a thing showing initiation of febrile coal property ingredient release reaction. Next, this ceramic base was maintained to the temperature of a before [ from 265 degrees C / 283 degrees C ] for about 2.33 hours, making CO<sub>2</sub> concentration increase gradually from 2.5% to 20%. By change of this CO<sub>2</sub> concentration, the concentration of O<sub>2</sub> reached the range from 9.5% to 13.1%. In the midst of the maintenance period of this temperature, the temperature gradient of a cordierite ceramic base should increase to the beginning from +6 degrees C to the greatest +21 degrees C, and, subsequently please care about having decreased to -1 degree C.

[0033]

It is shown that especially the table I had the stable temperature of a core in spite of the continuous coal property ingredient emission. This was considered that it is shown that depressor effect is in coal property ingredient emission exothermic reaction by CO<sub>2</sub>. Please care about that it is thought that it was required for the firing environments containing about 14% of CO<sub>2</sub> to start this exothermic reaction depressor effect under the conditions of these furnaces about this ceramic object. Subsequently, the temperature of this ceramic object was raised to 336 degrees C for the period from 3.67 hours when CO<sub>2</sub> concentration in a firing environments was maintained to 20% or more to 4.83 hours. Here, the temperature gradient of a ceramic object is [ about ]. -Please be maintained from 1 degree C before -7 degrees C, and care about that this shows that exothermic reaction is still controlled and was delayed remarkably. From about 4.83 hours when the temperature of the example of this base increased to temperature higher than about 400 degrees C to 8.83 hours, the concentration of CO<sub>2</sub> in a firing environments decreased to about 12%, and the temperature gradient increased it from -7 degrees C to +23 degrees C. Please care about that this shows that the exothermic reaction by emission of a coal property ingredient began again once CO<sub>2</sub> concentration in a firing environments decreases to less than 14% by a temperature gradient increasing remarkably.

[0034]

[Table 1]

...



表 I

時間(時間)	C O <sub>2</sub> (%)	コア温度	表皮温度	小片の熱勾配	C O(%)	O <sub>2</sub> (%)
0.00	2.0	142	193	-51	0.0	15.6
0.17	2.3	150	227	-77	0.0	15.3
0.33	2.4	171	235	-64	0.0	14.9
0.50	2.0	204	249	-45	0.0	15.8
0.67	2.5	224	254	-30	0.0	14.8
0.83	2.8	239	259	-20	0.3	14.8
1.00	1.9	248	263	-15	0.1	16.0
1.17	1.1	261	264	-3	0.1	16.1
1.33	2.5	271	265	6	0.2	13.1
1.50	5.4	275	265	10	0.5	13.0
1.67	6.2	281	265	16	0.7	11.9
1.83	6.8	284	265	19	0.7	12.1
2.00	6.9	285	265	20	0.7	11.1
2.17	8.3	285	265	20	0.9	10.1
2.33	8.7	286	265	21	1.3	9.5
2.50	9.9	287	267	20	1.4	9.8
2.67	13.9	287	268	19	1.4	10.0
2.83	17.8	287	272	15	1.4	10.5
3.00	20.0	286	273	13	2.0	10.6
3.17	20.0	285	276	9	2.0	10.4
3.33	20.0	282	278	5	2.0	11.6
3.50	20.0	280	279	1	2.1	11.8
3.67	20.0	282	283	-1	2.3	11.9
3.83	20.0	292	296	-4	2.6	11.6
4.00	20.0	301	306	-5	2.6	11.8
4.17	20.0	312	318	-6	2.6	11.4
4.33	20.0	318	325	-7	2.7	10.9
4.50	20.0	324	331	-7	2.6	10.5
4.67	20.0	326	333	-7	2.4	10.3
4.83	20.0	329	336	-7	2.1	10.4

[Table 2]

表 I 続き

時間(時間)	CO <sub>2</sub> (%)	コア温度	表皮温度	小片の熱勾配	CO(%)	O <sub>2</sub> (%)
5.00	18.2	334	339	-5	1.8	10.3
5.17	16.4	341	343	-2	1.6	10.0
5.33	14.8	348	348	0	1.3	10.3
5.50	14.3	353	351	2	1.2	11.3
5.67	14.1	360	355	5	1.2	10.9
5.83	13.8	367	357	10	1.3	10.5
6.00	13.6	374	360	14	1.4	10.3
6.17	13.5	382	363	19	1.3	10.2
6.33	13.3	386	365	21	1.2	10.1
6.50	13.3	388	368	20	1.3	10.1
6.67	13.2	391	370	21	1.2	10.1
6.83	13.1	393	373	20	1.2	10.1
7.00	13.0	395	374	21	1.2	10.0
7.17	12.9	396	375	22	1.2	10.0
7.33	12.9	397	375	22	1.2	10.0
7.50	12.8	398	376	22	1.2	9.9
7.67	12.8	398	377	21	1.2	10.0
7.83	12.7	399	378	21	1.2	10.0
8.00	12.5	400	379	21	1.2	9.8
8.17	12.5	401	379	22	1.2	9.9
8.33	12.5	402	380	22	1.2	9.8
8.50	12.4	403	380	23	1.2	11.1
8.67	12.3	405	382	23	1.2	11.1
8.83	12.3	408	386	22	1.2	11.6

CO<sub>2</sub> concentration required to start exothermic reaction depressor effect effectively should care about differing depending on many factors containing the configuration and the used baking schedule of the magnitude of the cell wall which a presentation, the magnitude of a ceramic object and a configuration, and a ceramic object show, the number of cels, and a furnace. In itself [ of CO<sub>2</sub> needed in a firing environments required to start exothermic reaction depressor effect / concentration ], it should determine experimentally about the system of each ceramic/furnace.

[0035]

If the temperature distribution of typical drawing 1 and the temperature distribution of drawing 3 are compared with the temperature distribution which manufacture the ceramic object which a crack produces especially with reference to drawing 3 , the temperature gradient between the inside part of a ceramic object and a lateral part is shown, and in order to manufacture a baking ceramic honeycomb structure object without heat deformation and the crack introduced thermally, it is clear [ as for the baking approach which the ceramic honeycomb object mentioned above ] that this' it is assistance further.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]

Graph which shows the temperature gradient between the cores of a ceramic honeycomb structure object and epidermis which were formed by the conventional approach and calcinated [Drawing 2]

Schematic diagram of the equipment which can be used suitable to enforce the approach of calcinating the ceramic honeycomb structure object by this invention [Drawing 3]

Graph which shows the temperature fluctuation between the cores of a ceramic honeycomb structure object

and epidermis which were formed of this invention and calcinated, and the ambient atmosphere concentration of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> [Drawing 4]

The graph which shows the temperature fluctuation between the cores of a ceramic honeycomb structure object and epidermis which were formed of this invention and calcinated, and the ambient atmosphere concentration of CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>

---

[Translation done.]

---

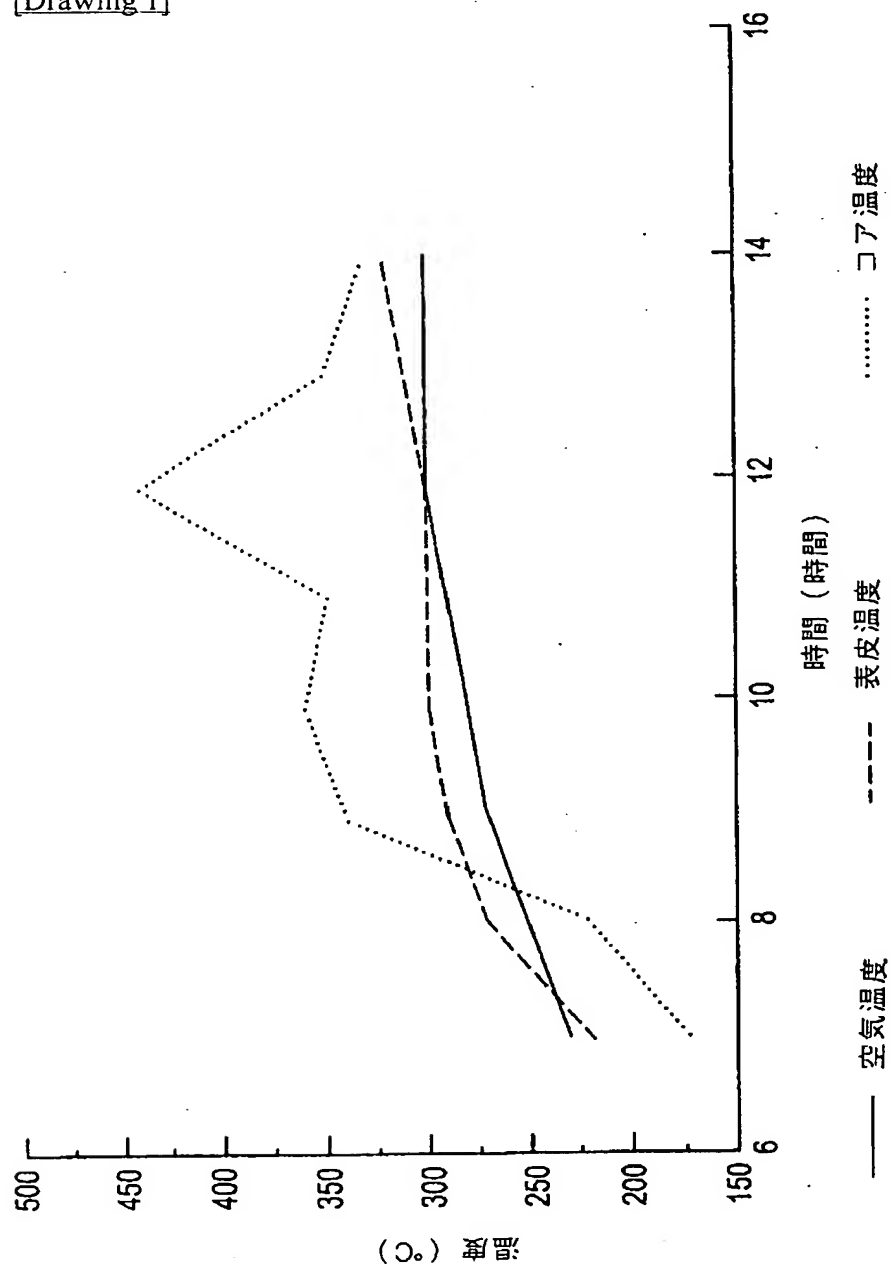
\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

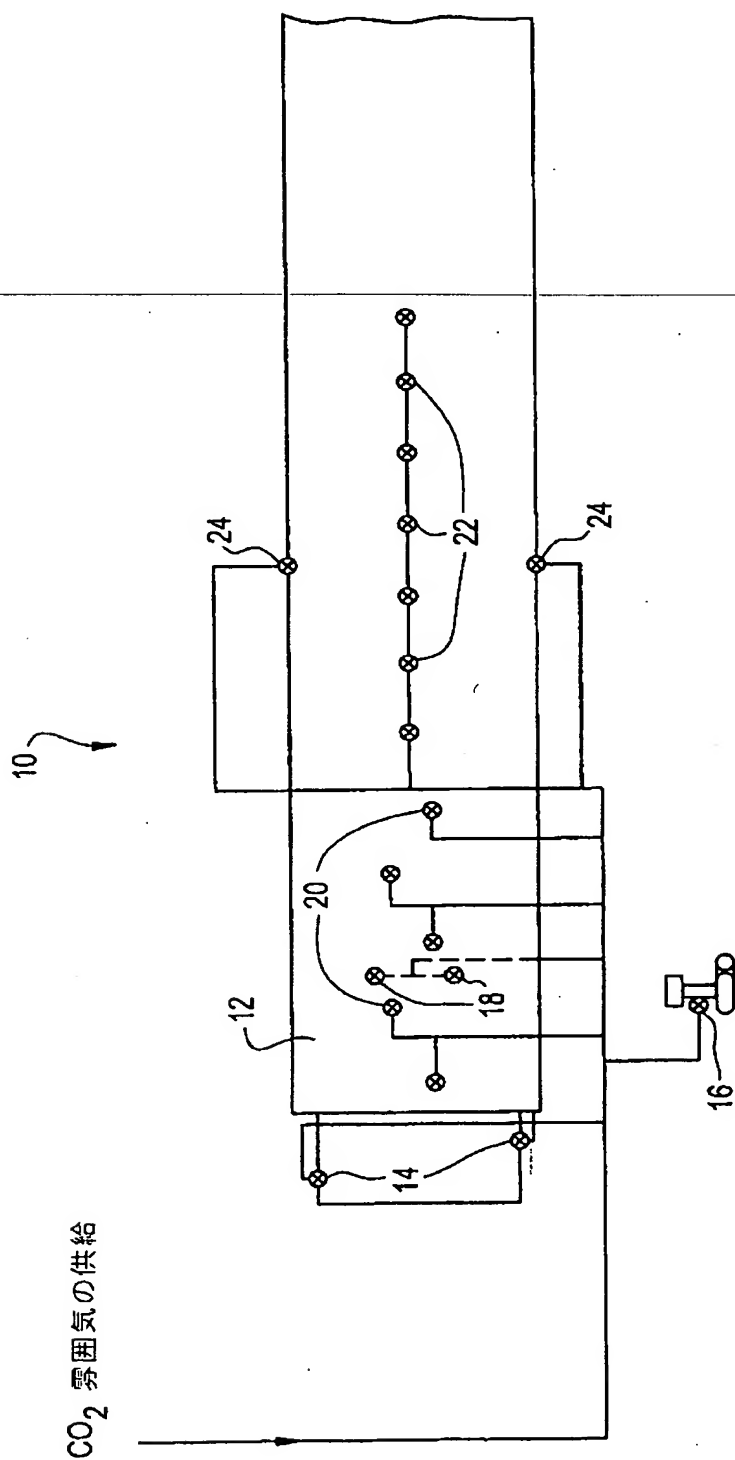
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

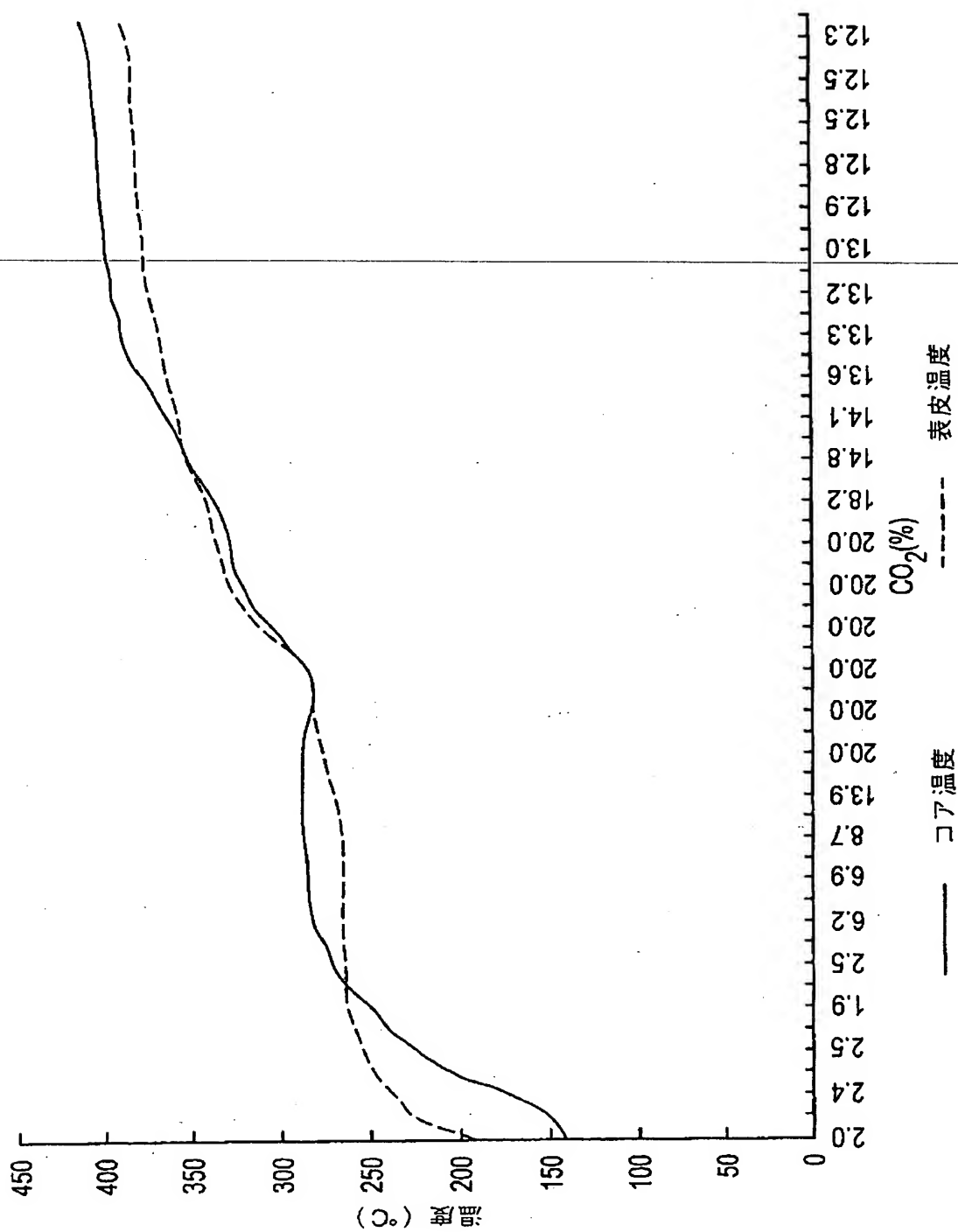
DRAWINGS

[Drawing 1]

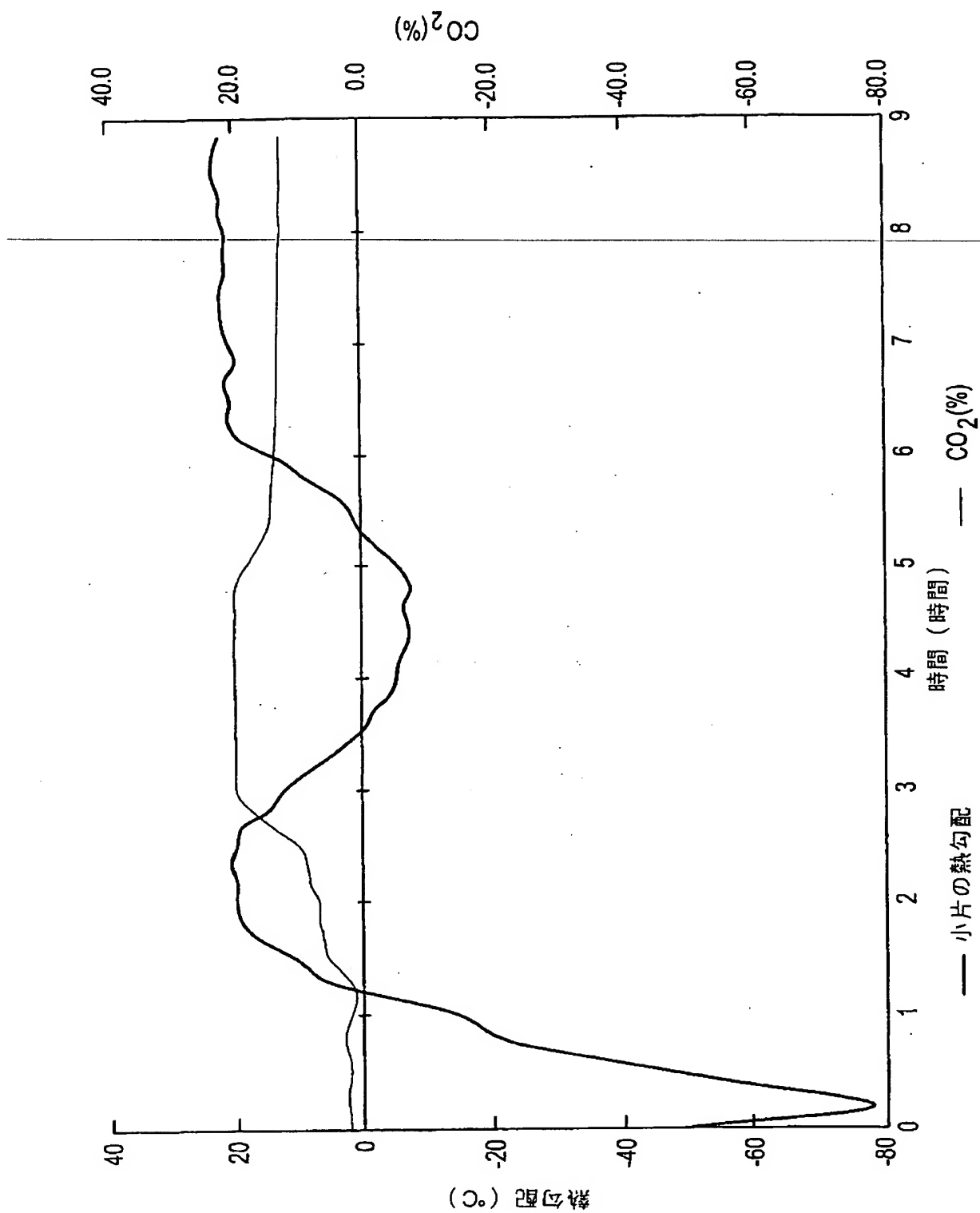


[Drawing 2]





[Drawing 4]



[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-524450

(P2001-524450A)

(43) 公表日 平成13年12月4日 (2001.12.4)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 4 B 35/64  
35/195

C 0 4 B 35/64  
35/16

A 4 G 0 3 0  
A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2000-523172(P2000-523172)  
(86) (22) 出願日 平成10年11月19日 (1998.11.19)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年6月2日 (2000.6.2)  
(86) 国際出願番号 PCT/US98/24941  
(87) 国際公開番号 WO99/28268  
(87) 国際公開日 平成11年6月10日 (1999.6.10)  
(31) 優先権主張番号 60/067, 158  
(32) 優先日 平成9年12月2日 (1997.12.2)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, ID, JP

(71) 出願人 コーニング インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831  
コーニング リヴァーフロント プラザ  
1  
(72) 発明者 ゲオルギウ, トゥダー シー  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870  
ペインテッド ポスト ウィロー ドラ  
イヴ 29  
(74) 代理人 弁理士 柳田 征史 (外1名)  
Fターム(参考) 4G030 AA07 AA36 AA37 CA01 CA10  
GA14 GA24 HA05 HA08

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム体の焼成方法

(57) 【要約】

2相過程を含む、炭質材料、例えば、有機結合剤を含有する未焼成コージエライトセラミックハニカム構造体を焼成する方法。第1の相は、炉中にCO<sub>2</sub>の豊富な雰囲気を導入しながら、炭質材料の放出を開始し、十分に達成するのに十分な温度で十分な時間に亘り未焼成ハニカム構造体を焼成する工程を含む。一度炭質材料が十分に除去されたら、第2の相は、未焼成セラミックハニカム構造体の焼成ハニカム体への転化を開始し、十分に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度で従来のように焼成する工程を含む。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 セラミックハニカム構造体を製造する方法であって、  
焼成セラミックハニカムを生成できる所定の量の焼結可能な原料を含むバッチ  
混合物を配合し、

該原料を効果的な量の炭質材料としっかりとブレンドして、可塑性混合物を調製し、

前記原料を未焼成ハニカム構造体に形成し、その後、該未焼成ハニカム構造体を乾燥させ、

焼成雰囲気中の前記未焼成ハニカム構造体を、該焼成雰囲気中にCO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気を導入しながら、前記炭質材料の放出を開始し、十分に達成するのに十分な温度で十分な時間に亘り焼成し、

該未焼成セラミックハニカム構造体の焼成ハニカム体への転化を開始し、十分に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度で加熱する、  
各工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 前記バッチ混合物が、各々が効果的な量で該バッチ中に含まれる、カオリン粘土、タルク、アルミナおよび他のコージェライト形成材料の混合物を含み、他の原料と組み合わせたときに、主結晶相がコージェライトである焼成ハニカム体を生成できることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記炭質材料が、約600℃未満の気化、分解または蒸発温度を有する液体もしくは固体の炭化水素炭質材料を含むことを特徴とする請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記炭質材料が高分子結合剤を含むことを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記炭質材料が炭化水素油またはワックス結合剤を含むことを特徴とする請求項3記載の方法。

【請求項6】 前記炭質材料が黒鉛を含むことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気が、それによって、得られた焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に少なくとも約10%のCO<sub>2</sub>を含む流

量で導入されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項8】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気、それによって、得られた焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に約12%未満のO<sub>2</sub>を含む流量で導入されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項9】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気、それによって、前記焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に約10%未満のO<sub>2</sub>を含む流量で導入されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項10】 焼成ハニカム体を生成できる、ある量の炭質材料を含む、所定の量の焼結可能原料を含有する未焼成セラミックハニカム構造体を焼成する方法であって、

該未焼成ハニカム構造体を焼成雰囲気中で、該焼成雰囲気中にCO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気を導入しながら、前記炭質材料の放出を開始し、十分に達成するのに十分な温度で十分な時間に亘り焼成する、  
工程を含むことを特徴とする方法。

【請求項11】 前記未焼成セラミックハニカム構造体の焼成ハニカム体への転化を開始し、十分に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度で焼成する工程を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項12】 前記焼結可能な原料が、各々が効果的な量で含まれる、カオリン粘土、タルク、アルミナおよび他のコージエライト形成材料の混合物を含み、他の原料と組み合わせたときに、主結晶相がコージエライトである焼成ハニカム体を生成できることを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項13】 前記炭質材料が、約600℃未満の気化、分解または蒸発温度を有する液体もしくは固体の炭化水素炭質材料を含むことを特徴とする請求項10記載の方法。

【請求項14】 前記炭質材料が高分子結合剤を含むことを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項15】 前記炭質材料が炭化水素油またはワックス結合剤を含むことを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項16】 前記炭質材料が黒鉛を含むことを特徴とする請求項10記

載の方法。

【請求項17】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気、それによって、得られた焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に少なくとも約10%のCO<sub>2</sub>を含む流量で導入されることを特徴とする請求項10記載の方法。

---

【請求項18】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気、それによって、得られた焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に約12%未満のO<sub>2</sub>を含む流量で導入されることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項19】 前記CO<sub>2</sub>が豊富な雰囲気、それによって、得られた焼成雰囲気が前記炭質材料の放出の一部の最中に約10%未満のO<sub>2</sub>を含む流量で導入されることを特徴とする請求項12記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本出願は、Tudor C. Gheorghiuによる、「セラミックハニカム体の製造方法」と題する1997年12月2日に出願された米国仮特許出願第60/067,158号の特恵を主張する。

## 【0002】

本発明は、セルラ型セラミック体を形成し、焼成する方法に関し、より詳しくは、扱いにくい高有機物含有バッチを含むセルラ型セラミック体を焼成する方法に関する。

## 【0003】

## 発明の背景

ハニカム形状のセラミック製品、またはセラミックハニカム体、すなわち、セルラ型セラミック体が、可塑化バッチを形成するための押出および成形助剤を含む、様々な炭質材料と水をセラミック材料と混合することによりセラミック未焼成体を調製し、この未焼成体を可塑化バッチの押出しによりハニカム形状のセラミック未焼成体に形成し、このハニカム形状のセラミック未焼成体を焼成炉内において所定の温度で最終的に焼成することにより製造されている。

## 【0004】

上述したハニカム構造体の焼成に用いられる押出および成形助剤としては、特に、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ等のような、有機結合剤、可塑剤および潤滑剤が挙げられる。さらに、黒鉛のような他の炭質材料も細孔形成剤として前記バッチ中に含まれている。

## 【0005】

前記炭質材料の放出またはこの炭質材料の分解は、多量の熱を放出する酸化すなわち発熱反応であることが知られている。最初に、部材の表皮すなわち外側部分で発熱反応が生じ、それによってセラミック体の外側部分がコアよりも熱くなる最初の温度差が発生してしまう。その後、表皮すなわち外側部分の発熱反応が沈静化し、発熱反応の生じる領域がセラミック体の内部に移動する。一般的な基

体は、良好な絶縁体であるセラミック材料、例えば、コージエライトからできており、多数のチャンネルを含むセルラ型構造体を構成するので、伝導または対流のいずれかによりそのセラミック体から熱を効果的に除去するのが困難である。

さらに、セルラ型構造のために、焼成雰囲気中の $O_2$ との結合反応を促進させるかなりの表面積があり、したがって、この内部の発熱効果を悪化させてしまう。セラミック体はそれ自体、炭質材料の放出中に、正または負の温度差を示す。すなわち、セラミック体のコアは、表面またはその近くのセラミックの温度よりも高いか低い温度を示す。有機結合剤等のような炭質材料の場合には100℃から600℃の温度範囲において、セラミック体が、例えば、黒鉛を含む場合には500-1000℃の温度範囲において生じるこの発熱反応により、部材の内側と外側との間に著しい温度差が生じてしまう。この部材中の温度差により、セラミック体中に応力が生じ、それによって、その部材に亀裂が生じることもある。この現象は、大きなセルラ型セラミック部材または多量の有機材料を含有する部材に関して特に当てはまる。

#### 【0006】

温度差および結果として生じる亀裂の発生を制御し、抑制する技術がよく知られている。ある技術には、バーナーの燃焼のために過剰の空気を用いることによりバーナーの火炎温度を低下させ、火炎対製品の温度勾配が減少し、それに対応して製品の加熱速度が遅くなる工程が含まれる。しかしながら、過剰な空気によって、有機物と反応し、それにより、放出を加速させ、内部の発熱反応を増大させてしまう、望ましくないほど高い比率の酸素含有雰囲気が生じてしまう。

#### 【0007】

有機物の放出中に発生する温度差の最小化は、それ自体、非常にゆっくりとした焼成スケジュールにより、あるいは、窯中の特定の製品に注意深く適合させた焼成スケジュールにより行わなければならない。炭質材料の放出に作用を及ぼすために単独窯中の雰囲気制御を用いることが一般的に知られている。例えば、米国特許第4,404,166号(Wiech, Jr.)、同第4,474,731号(Brownlow等)、同第4,661,315号(Wiech Jr.等)および同第4,927,577号(オータカ等)を参照のこと。これらの方法は単独窯中の使用に関しては十分に効果的であることが示されてい

るが、それらの方法は一般的には、焼成雰囲気中に周囲空気（20.9%の酸素）が著しく流入するために、トンネル窯中において効果的であるとは考えられていない。

#### 【0008】

単独窯中の温度勾配を制御し抑制する方法として、比例(proportional)焼成の代替としてパルス焼成技術を使用することも開示されている。パルス焼成は、高炎または低炎いずれかのバーナー出力条件のみを使用する工程を含み、多量の過剰空気（酸素）を用いずに低加熱速度を実施する。例えば、高出力から低出力焼成状態を交互に行うバーナーを有する炉を用いたセラミック形成体を焼成する方法を開示しているヨーロッパ特許出願第0709638号を参照のこと。この焼成技術の使用は、亀裂の発生が減少するので単独窯においていくぶん効果的であるが、このパルス焼成技術は、トンネル窯において使用する場合に難問が生じてしまう。トンネル窯の開放特性のために、別の手段により、その窯の有機物放出区域中への周囲空気の流入を制御する必要がある。

#### 【0009】

したがって、本発明の目的は、高品質で亀裂のない製品の安定製造を保証する、セラミックハニカム構造体を焼成するための、トンネル窯および単独窯の両方に使用できる改良方法を提供することにより、従来技術の上述した問題を解決することにある。

#### 【0010】

##### 発明の概要

本発明の目的は、上述した問題をなくし、セラミックハニカム構造体を焼成する方法を提供することにある、この方法では、未焼成ハニカム構造体の内側部分と外側部分を均一に焼成することにより、短時間で、亀裂の少ないセラミックハニカム構造体を製造することができる。

#### 【0011】

炭質材料を含有する未焼成セラミックハニカム構造体を焼成する方法は、2相焼成過程により特徴付けられる。第1の相は、焼成雰囲気中において未焼成ハニカム構造体を、該焼成雰囲気中にCO<sub>2</sub>の豊富なガスを導入しながら、前記炭質



材料の放出を開始し、十分に達成するのに十分な温度で十分な時間に亘り焼成する工程を含む。一度炭質材料が十分に放出されたら、第2の相は、前記未焼成ハニカム構造体の焼成ハニカム体への転化を開始し、十分に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度で従来のようにさらに焼成する工程を含む。

#### 【0012】

好ましくは、前記CO<sub>2</sub>は、焼成雰囲気中存在するCO<sub>2</sub>が少なくとも10%であり、一方でその雰囲気中に存在するO<sub>2</sub>が約10%であるような比率で導入される。

#### 【0013】

上述した過程において、導入されたCO<sub>2</sub>が焼成過程中のO<sub>2</sub>を置き換え、その結果、未焼成セラミック体の表皮とコアとの間の熱勾配が減少するので、熱変形と亀裂がずっと少ない焼成コージエライトセラミック体が製造される。

#### 【0014】

#### 発明の詳細な説明

本発明は、炭質材料の放出の結果としての有害な影響が実質的にない焼結ハニカムセラミック構造体を製造する効果的な方法であって、該セラミックを、焼結前に、CO<sub>2</sub>の豊富なガスを導入したために酸素が少ない雰囲気中で前記炭質材料の放出を実質的に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度まで焼成する工程を含む方法を提供する。

#### 【0015】

本発明の方法は、炭質材料の放出により悪影響を受けるかもしれず、炭質材料の放出中に高酸素含有雰囲気に施すべきではないいかなるセラミック材料にも施してもよい。典型的なセラミック材料の例としては、制限するものではなく、コージエライトおよびアルミナ含有セラミックが挙げられる。

#### 【0016】

本発明を以後、コージエライト含有セラミック材料に関して説明するが、上述したように、これはそのセラミック材料に本発明を制限するものとして考えるべきではない。

#### 【0017】

本発明により作製される、コージエライトセラミックハニカム構造体の製造に有用なセラミックバッチの原料は、どのような適切な供給源から選択してもよい。高純度粘土、タルク、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウムおよびマグネシア ( $MgO$ ) 生成原料がそのようなセラミックに従来用いられ、ここでも満足である。

#### 【0018】

非常に低膨張の押出コージエライトセラミック体の製造に商業的に用いられる好ましいバッチ材料は、粘土、タルク、およびアルミナであり、これら粘土は一般的に、積重された様式よりもむしろ板状のカオリナイト粘土を構成する。板状カオリンは、積重カオリナイト粘土の予備処理により製造しても、またはその粘土を含有する原料バッチを、結晶積重体を小片に破碎する様式で処理しても差し支えない。

#### 【0019】

乾燥バッチの、焼成によるコージエライトへの転化に適したプレフォームまたは未焼成体への形成は、多数の既知の技術の内のいずれの1つにより行っても差し支えない。コージエライト製品において望ましい多孔度に依存して、そのバッチを適切な結合剤と混合し、単にプレフォームの形状にプレスしても、またはホットプレス法により形成してもよい。

#### 【0020】

セラミックハニカムのような平らなまたは薄壁のコージエライトセラミック製品の商業的製造に関しては、好ましい成形技術は押出しである。押出しに適したバッチ混合物は、乾燥バッチを適切な液体ビヒクルと混合することによりそのバッチから調製することができる。このビヒクルは、そのバッチに可塑性成形適性および焼成前に壊れないように成形後の十分な未焼成強度を与えるのに必要な炭質押出助剤および水を含んでもよい。あるいは、その押出助剤は、セラミックバッチ材料と混合されてもよい。

#### 【0021】

前記炭質押出助剤は通常、例えば、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ステアリン酸アルカリ、小麦粉末、デンプンペ

ースト、グリセリンおよびワックスを含む、約600℃未満の気化、酸化または分解温度を有する液体または固体の炭化水素材料を含む。一般的に20-35%の水を含有するこの種類のバッチは、押出しにより、非常に薄い壁寸法、すなわち、1 mm未満の壁を備えたプレフォームに容易に形成できるほど十分に可塑性である。この可塑化されたバッチは、圧延またはプレス成形により都合よく形成することができ、次いで、圧延またはプレス成形された部材は、直接用いられるか、または焼成前により複雑な形状に組み立てられる。

#### 【0022】

さらに、バッチ材料は、限定されるものではないが、黒鉛、サクランボ核粉、木片、おがくずおよびデンプンを含む、細孔形成剤として使用するのに適した他の炭質材料を含んでも差し支えない。

#### 【0023】

上述したように、前記可塑化バッチまたはセラミック未焼成体をコージエライト含有セラミック製品に転化するのに用いられる従来の焼成方法では、一般的に、発熱放出のために外側表面すなわち外皮と内側すなわちコアとの間に温度差が生じてしまう。この有機物または炭質材料の放出は、有機結合剤のような材料に関しては約100-600℃の間の温度で、上述した黒鉛様材料に関しては約1000℃までの温度で生じる。外側周辺すなわち表皮で発生する熱はより容易に消散されるが、セラミック体のコアにおいて発生する熱は、そのコージエライトセラミック体の絶縁特性のために消散されないため、よりやっかいである。図1は、従来のように焼成されたコージエライトセラミックハニカム体の、典型的な望ましくない表皮／コア温度分布を示している。この温度差は、製造される焼成体が熱誘導変形並びに焼成亀裂を示す傾向があるようなものである。セラ体はより薄いセル壁を有し、より大きいセル密度を示し、かつより多くの異なる有機結合剤と黒鉛状材料がこれらのセラ体の構造一体性(structural integrity)を維持するのに用いられるので、この現象はより増加しそうである。

#### 【0024】

本発明の方法によれば、望ましい亀裂のないコージエライトセラミック製品が、2相焼成過程において得られる。この過程では、未焼成ハニカム構造体は、焼

成雰囲気中において、 $\text{CO}_2$ の豊富な雰囲気を炭質材料放出領域の焼成雰囲気中に導入しながら、炭質材料の放出を開始し、十分に達成するのに十分な時間に亘り十分な温度まで焼成される。炭質材料、例えば、結合剤の放出は、有機結合剤の種類に依存して、約100-600℃の間で行われ、一方で、黒鉛は一般的に、約500-1000℃の間で除去される。この炭質材料の放出相には、それ自体、一般的に、そのセラミック体がある量の黒鉛を含有するか否かに応じて、第1の範囲より高いまたは第2の範囲より高い第1の温度までの加熱が必要である。好ましくは、前記焼成雰囲気が少なくとも約10%の $\text{CO}_2$ を、より好ましくは少なくとも約14%の $\text{CO}_2$ を含有するように、 $\text{CO}_2$ の豊富な雰囲気が窯中に導入される。

#### 【0025】

理論により限定することを意図するものではないが、炭質材料の放出中に $\text{CO}_2$ 雰囲気を焼成雰囲気中に導入することにより、以下の現象の結果として焼成コージエライトセラミックの亀裂が緩和されると考えられる：実質的に、亀裂の緩和は、炭質材料の放出において一般的に生じる発熱反応の抑制による。この発熱反応の抑制の結果、温度差が減少し、セラミック部材が経験する熱応力が減少することになる。発熱反応の抑制およびその結果としての温度差の概念における減少に関して、この効果は、同時に起こる2つの機構によると理論付けられる。第1に、焼成雰囲気中の $\text{O}_2$ が置き換えられ、それによって、セラミック体内に存在する有機物と反応するのに利用できる $\text{O}_2$ の量が減少する。すなわち、発熱反応 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{熱}$ の発生が減少する。第2に、少ない発熱反応、すなわち、 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 反応よりも少なく熱を放出する $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$ の反応が生じる。

#### 【0026】

図2は、本発明による焼成過程を実施するためのトンネル窯の一部の実施の形態を示す上面図である。この実施の形態において、トンネル窯10は、炭質材料放出領域12、すなわち、放出領域を備え、焼結領域（図示せず）は、放出領域12の下流に位置する。この放出領域は、炭質放出の約100-600℃の温度範囲を含む。この放出領域には、上述した $\text{CO}_2$ の豊富なガスを導入するための多数の注入ポートを含む配管分配システムが設けられている。この注入ポートは、以下の位置

に配置されている：入口部14、燃焼バーナー16、底部(undercar)18、放出領域の入口近くの屋根部20、放出領域の下流部分22および窯の側壁24。このトンネル窯およびガス分配システム並びに導入ポートのより詳しい説明に関しては、ここに引用する共に譲渡された同時係属の米国仮特許出願第60/067,615号を参照のこと。炭質放出中に、外部で生成された( $\text{CO}_2$  雰囲気供給)  $\text{CO}_2$  の豊富な雰囲気が、いずれであろうと最も効果的および／または効率的なものであると経験的に決定される、これらの $\text{CO}_2$  導入ポートのうちのいずれか1つまたはそれらの組合せを通して炭質材料放出領域に導入される。

#### 【0027】

炭質材料が十分に除去されるこの最初の炭質材料放出相の後、未焼成セラミック体を、未焼成セラミックハニカム構造体の、主結晶相がコージェライトである焼成ハニカム体への転化を開始し、十分に達成するのに十分な温度で十分な時間に亘りさらに加熱する。セラミック材料がコージェライト含有セラミックを含む場合には、この目的には、1340-1450℃の範囲の温度が適している。

#### 【0028】

本発明は、本発明を実施するための現在好ましい方法を単に説明することを意図した以下の詳細な実施例を参照することによりさらに理解されるであろう。

#### 【0029】

##### 実施例

コージェライト含有セラミックの製造に適したセラミックバッチを調製した。このバッチは、従来の粘土-タルク-アルミナバッチ含有成分(無機物)からなり、標準的なトンネル窯焼成方法においては問題であることが一般的に分かっている、すなわち、許容できない亀裂の比率を示す製品が製造される傾向にある、ある量の炭質材料、結合剤、可塑剤および潤滑剤を含んでいた。特に、このバッチは、92.8%の無機物および7.2%の有機物からなった。このバッチを完全にブレンドして、均質なバッチを調製した。

#### 【0030】

実施例のための押出バッチは、「LODIGE」プロ-剪断ミキサ(コネチカット州、スタンフォード)中において乾燥バッチに水を加えることにより乾燥バッチ材

料から別々に調製した。全バッチ重量の約31%のレベルまで水を加え、バッチの均質性を達成するのに十分な時間に亘り混合を続けた。この混合バッチを、直径が5.66インチ (14.4 cm)、長さが6.0インチ (15.2 cm)、密度が400セル/平方インチ (62セル/cm<sup>2</sup>) であるハニカム基体を形成するのに十分な圧力で押し出した。

### 【0031】

次に、未焼成セラミックハニカム基体の試料を乾燥させ、次いで、ガス焼成単独窯中に配置した。熱電対を、未焼成セラミックハニカム基体の表皮の近くおよびコア内に配置した。純度が99%よりも大きいCO<sub>2</sub>を、窯のバーナーに亘り配置されている4つの開口部を通してその窯中に注入した。

### 【0032】

表Iは、焼成スケジュールおよび窯の雰囲気、並びに未焼成セラミック基体のコアと表皮両方の生じた温度を列挙している。このセラミックの実施例および窯の形状に関して生成されたデータは、本発明の焼成方法を用いて得られるコア/表皮の温度分布および雰囲気条件を示している。図3および4にその結果が示されている表Iを見ると、最初に、焼成雰囲気のCO<sub>2</sub>濃度が約2% (1.1%から2.8%までの範囲) に維持され、O<sub>2</sub>濃度が約14%から約16%までの範囲に及ぶ間に、未焼成コーゼライト体が1.33時間に亘り室温から約265℃まで加熱されたことが分かる。未焼成セラミック基体の実施例の温度差が、-77℃ (表皮の温度のほうが高い) から+6℃ (コアの温度のほうが高い) まで減少した。これは、発熱性の炭質材料放出反応の開始を表すものであると考えられた。次に、CO<sub>2</sub>濃度を2.5%から20%まで徐々に増加させながら、約2.33時間に亘り265℃から283℃までの間の温度にこのセラミック基体を維持した。このCO<sub>2</sub>濃度の変化により、O<sub>2</sub>の濃度は9.5%から13.1%までの範囲に及んだ。この温度の保持期間の最中に、コーゼライトセラミック基体の温度差は、最初に+6℃から最大の+21℃まで増加し、次いで、-1℃まで減少したことに留意されたい。

### 【0033】

特に、表Iは、連続した炭質材料放出にもかかわらずにコアの温度が安定していたことを示している。これは、CO<sub>2</sub>には炭質材料放出発熱反応に抑制効果があ

ることを示すものと考えられた。このセラミック体に関して、これらの窯の条件下では、約14%の $\text{CO}_2$ を含む焼成雰囲気、この発熱反応抑制効果を開始するのに必要であったように思われることに留意されたい。次いで、焼成雰囲気中の $\text{CO}_2$ 濃度が20%以上に維持されていた3.67時間から4.83時間までの期間に亘りこのセラミック体の温度を336℃まで上昇させた。ここでも、セラミック体の温度差が、約-1℃から-7℃までの間に維持され、このことは、発熱反応がまだ抑制されており、著しく遅延されたことを示すことに留意されたい。この基体の実施例の温度が約400℃よりも高い温度に増大された約4.83時間から8.83時間まで、焼成雰囲気中の $\text{CO}_2$ の濃度は約12%まで減少し、-7℃から+23℃まで温度差が増加した。温度差が著しく増加し、このことは、一度焼成雰囲気中の $\text{CO}_2$ 濃度が14%未満まで減少したら、炭質材料の放出による発熱反応が再度開始したことを示すことに留意されたい。

【0034】

【表1】



表 I

時間(時間)	C O <sub>2</sub> (%)	コア温度	表皮温度	小片の熱勾配	CO(%)	O <sub>2</sub> (%)
0.00	2.0	142	193	-51	0.0	15.6
0.17	2.3	150	227	-77	0.0	15.3
0.33	2.4	171	235	-64	0.0	14.9
0.50	2.0	204	249	-45	0.0	15.8
0.67	2.5	224	254	-30	0.0	14.8
0.83	2.8	239	259	-20	0.3	14.8
1.00	1.9	248	263	-15	0.1	16.0
1.17	1.1	261	264	-3	0.1	16.1
1.33	2.5	271	265	6	0.2	13.1
1.50	5.4	275	265	10	0.5	13.0
1.67	6.2	281	265	16	0.7	11.9
1.83	6.8	284	265	19	0.7	12.1
2.00	6.9	285	265	20	0.7	11.1
2.17	8.3	285	265	20	0.9	10.1
2.33	8.7	286	265	21	1.3	9.5
2.50	9.9	287	267	20	1.4	9.8
2.67	13.9	287	268	19	1.4	10.0
2.83	17.8	287	272	15	1.4	10.5
3.00	20.0	286	273	13	2.0	10.6
3.17	20.0	285	276	9	2.0	10.4
3.33	20.0	282	278	5	2.0	11.6
3.50	20.0	280	279	1	2.1	11.8
3.67	20.0	282	283	-1	2.3	11.9
3.83	20.0	292	296	-4	2.6	11.6
4.00	20.0	301	306	-5	2.6	11.8
4.17	20.0	312	318	-6	2.6	11.4
4.33	20.0	318	325	-7	2.7	10.9
4.50	20.0	324	331	-7	2.6	10.5
4.67	20.0	326	333	-7	2.4	10.3
4.83	20.0	329	336	-7	2.1	10.4

【表2】

表 I 続き

時間(時間)	CO <sub>2</sub> (%)	コア温度	表皮温度	小片の熱勾配	CO(%)	O <sub>2</sub> (%)
5.00	18.2	334	339	-5	1.8	10.3
5.17	16.4	341	343	-2	1.6	10.0
5.33	14.8	348	348	0	1.3	10.3
5.50	14.3	353	351	2	1.2	11.3
5.67	14.1	360	355	5	1.2	10.9
5.83	13.8	367	357	10	1.3	10.5
6.00	13.6	374	360	14	1.4	10.3
6.17	13.5	382	363	19	1.3	10.2
6.33	13.3	386	365	21	1.2	10.1
6.50	13.3	388	368	20	1.3	10.1
6.67	13.2	391	370	21	1.2	10.1
6.83	13.1	393	373	20	1.2	10.1
7.00	13.0	395	374	21	1.2	10.0
7.17	12.9	396	375	22	1.2	10.0
7.33	12.9	397	375	22	1.2	10.0
7.50	12.8	398	376	22	1.2	9.9
7.67	12.8	398	377	21	1.2	10.0
7.83	12.7	399	378	21	1.2	10.0
8.00	12.5	400	379	21	1.2	9.8
8.17	12.5	401	379	22	1.2	9.9
8.33	12.5	402	380	22	1.2	9.8
8.50	12.4	403	380	23	1.2	11.1
8.67	12.3	405	382	23	1.2	11.1
8.83	12.3	408	386	22	1.2	11.6

発熱反応抑制効果を効果的に開始するのに必要なCO<sub>2</sub>濃度は、組成、セラミック体の大きさと形状、セラミック体が示すセル壁の大きさとセルの数、窯の形状および使用した焼成スケジュールを含む、数多くの要因に依存して異なることに留意すべきである。発熱反応抑制効果を開始するのに必要な焼成雰囲気中に必要とされるCO<sub>2</sub>の濃度それ自体は、各々のセラミック／窯の系に関して実験的に決定すべきである。

### 【0035】

特に図3を参照し、亀裂が生じるセラミック体を製造する温度分布に典型的な図1の温度分布と図3の温度分布を比較すると、セラミックハニカム体の上述した焼成方法は、セラミック体の内側部分と外側部分との間の温度差を示し、この

ことは、熱変形および熱的に導入される亀裂のない焼成セラミックハニカム構造体を製造するためにいっそう助けになることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

---

【図1】

従来の方法により形成され焼成されたセラミックハニカム構造体のコアと表皮との間の温度差を示すグラフ

【図2】

本発明によるセラミックハニカム構造体を焼成する方法を実施するのに適切に用いることのできる装置の概略図

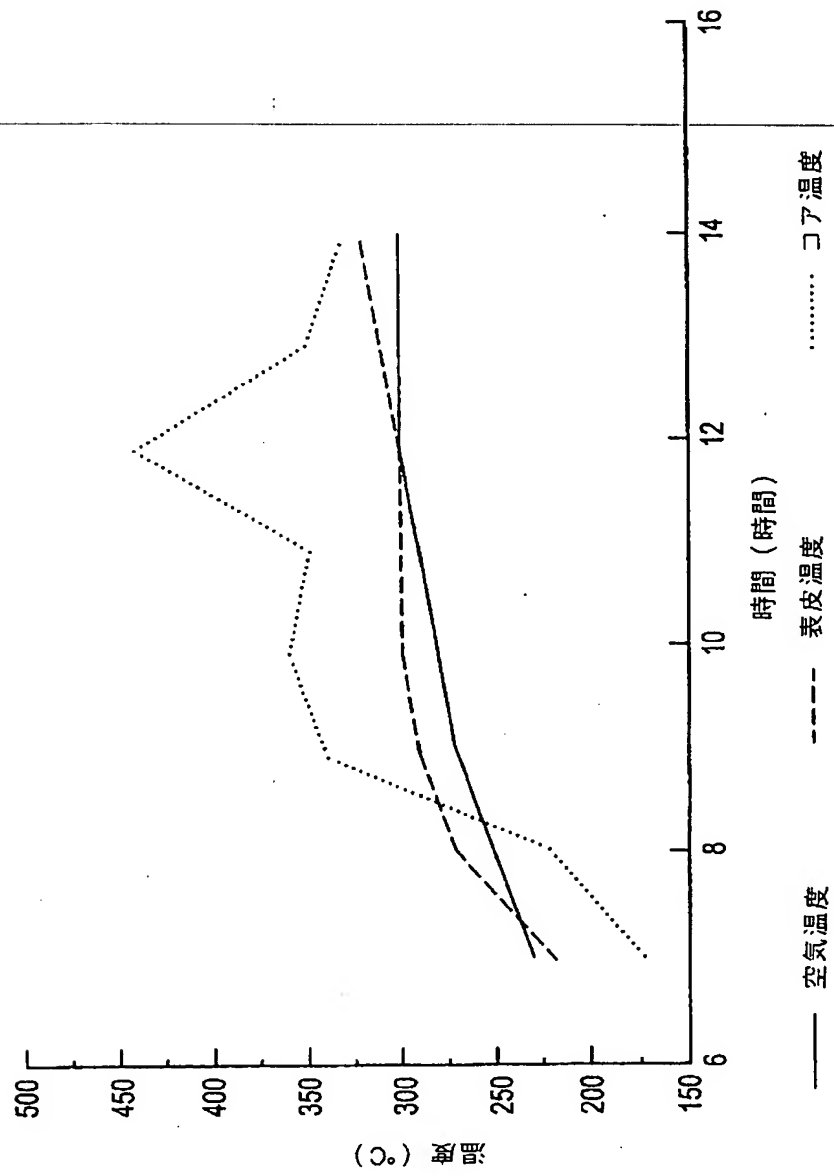
【図3】

本発明により形成され焼成されたセラミックハニカム構造体のコアと表皮との間の温度変動および $\text{CO}_2$ と $\text{O}_2$ の雰囲気濃度を示すグラフ

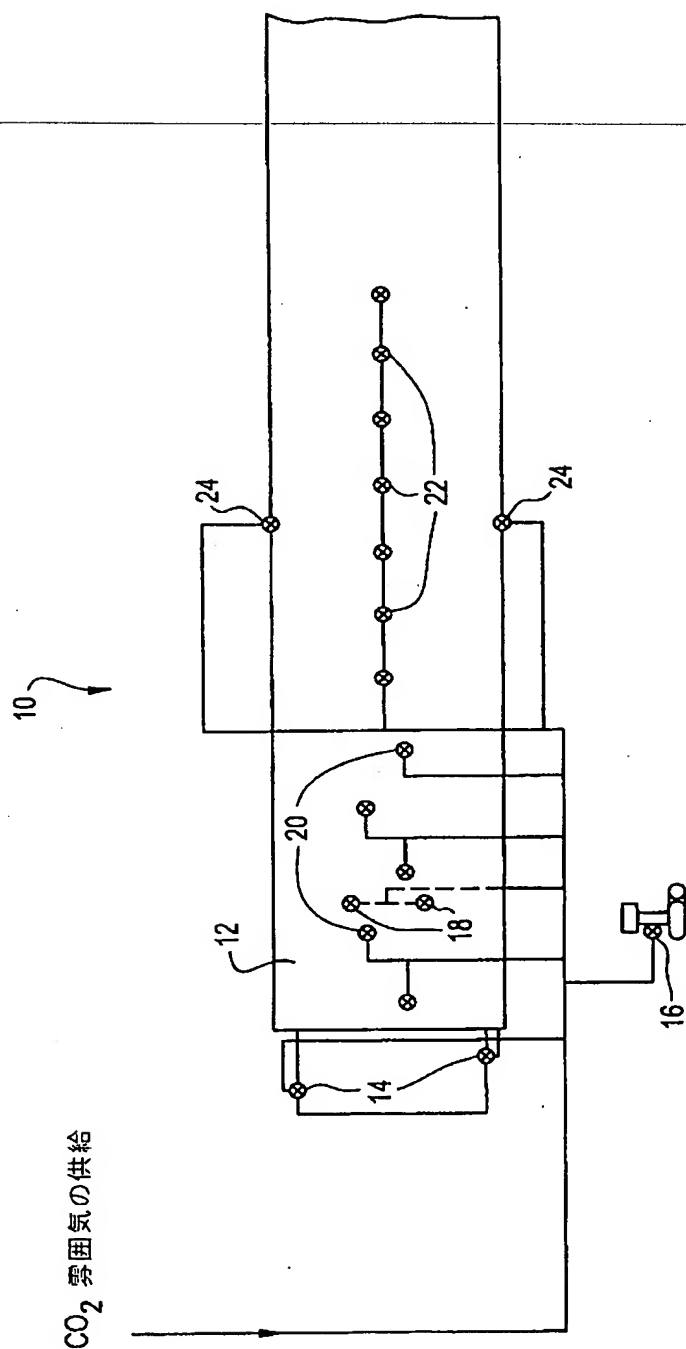
【図4】

本発明により形成され焼成されたセラミックハニカム構造体のコアと表皮との間の温度変動および $\text{CO}_2$ と $\text{O}_2$ の雰囲気濃度を示すグラフ

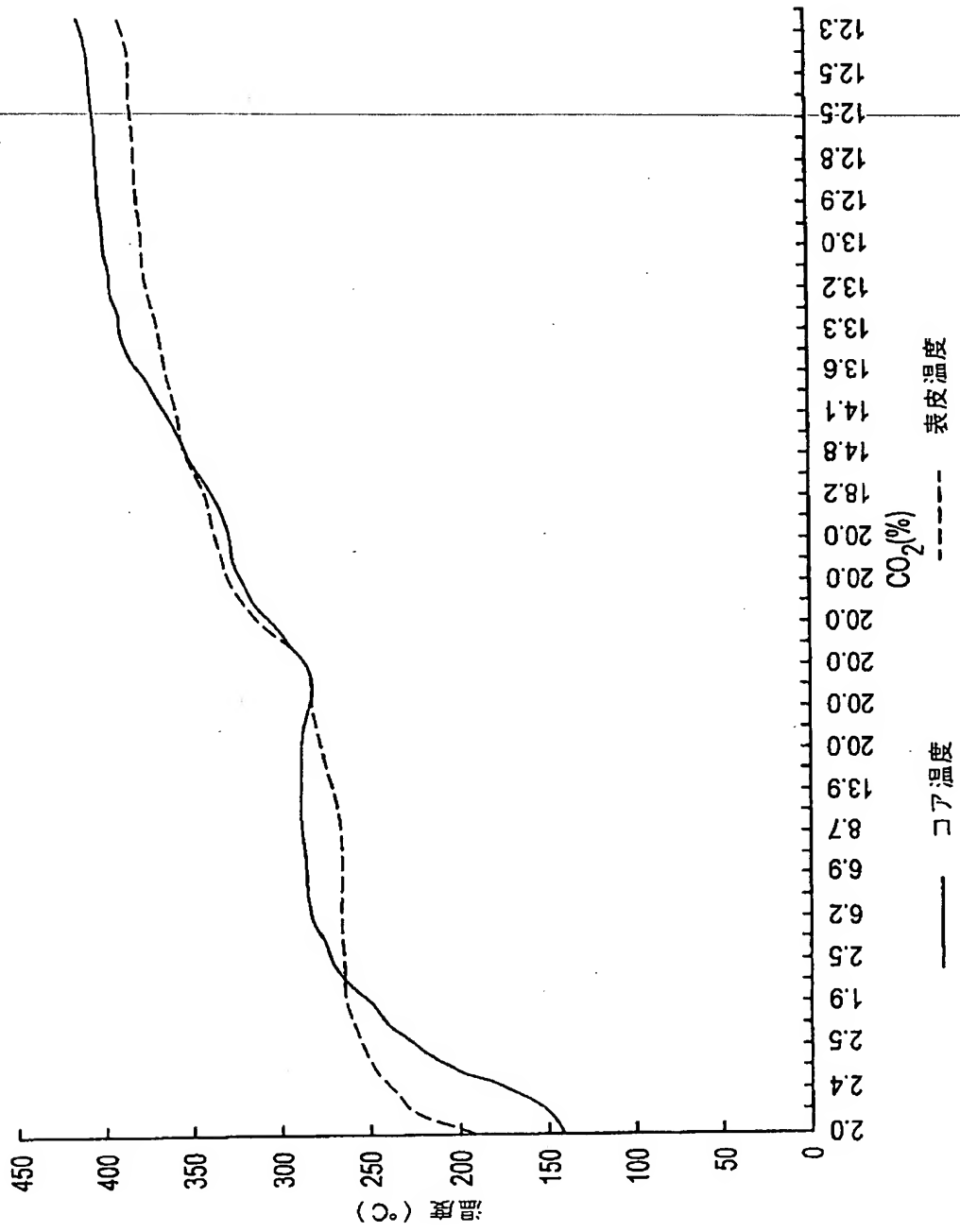
【図1】



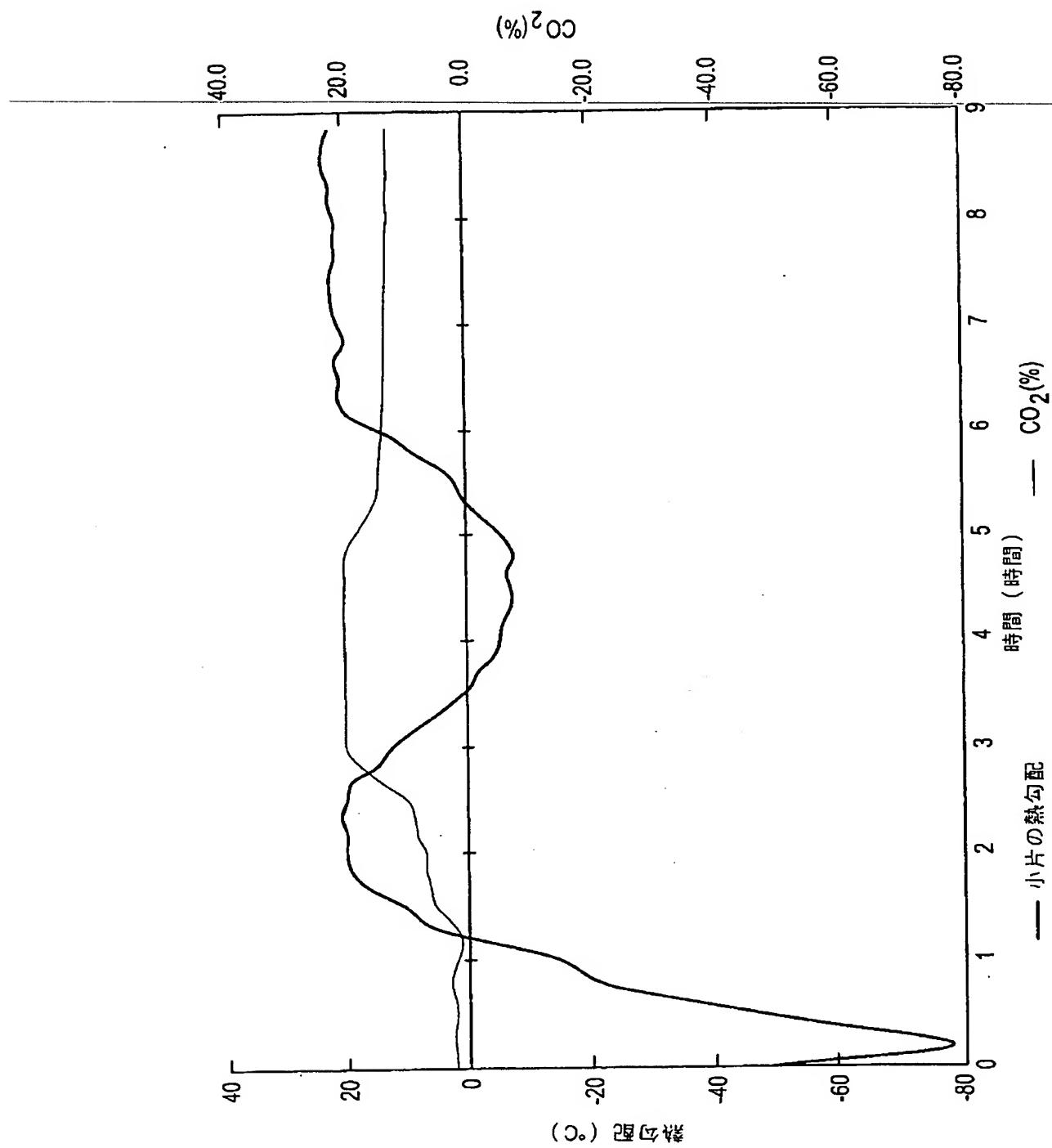
【図2】



【図3】



【図4】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US98/24941
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> —IPC(6)—: Please See Extra Sheet. US CL : 264/631 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 264/631, 630, 669, 670, 674 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,927,577 A (OHTAKA et al) 22 May 1990, see entire document	1-19
Y	US 4,994,436 A (GIACOBBE) 19 February 1991, see entire document	1-19
A	US 5,183,609 A (MIYAHARA) 02 February 1993, see entire document	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 JANUARY 1999		Date of mailing of the international search report 12 FEB 1999
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer <i>James Derrington</i> JAMES DERRINGTON Telephone No. (703) 308-3832



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

international application No.  
PCT/US98/24941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:  
IPC (6):

CO4B/33/32,-35/195

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**